

【电镀】

亚硫酸盐/硫代硫酸盐体系无氰镀铜

杨防祖*, 余嫒嫒, 黄令, 姚光华, 周绍民

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 采用黄铜和不锈钢为基体, 以 $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 为还原剂和配位剂, 胺化合物为配位剂, 研究了一价铜无氰镀铜工艺, 其镀液组成和操作条件为: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 16.0 ~ 21.3 g/L, $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0.475 mol/L, 胺化合物 0.76 mol/L, H_3BO_3 36 g/L, 葡萄糖 0.38 mol/L, 光亮剂(有机胺类化合物) 0.04 mL/L, 温度 40 °C, pH 8 (以 KOH 调节), 搅拌, 电流密度 0.5 ~ 2.0 A/dm²。讨论了温度、pH、铜离子质量浓度和光亮剂体积分数对镀层质量及电流效率的影响, 分别采用扫描电镜和 X 射线衍射表征了镀层的表面形貌和结构。结果表明, 控制合适的条件可使电流效率超过 90%。使用本工艺电镀时, 应采用较高的镀液 pH, 但镀液在存置时宜控制在较低的 pH。添加剂能提高镀液的整平性能, 使铜镀层只出现 (111) 和 (200) 晶面, 光亮度提高, 晶粒更细小、致密, 颗粒分布均匀。

关键词: 无氰镀铜; 一价铜; 亚硫酸盐; 硫代硫酸盐; 工艺

中图分类号: TQ153.14

文献标志码: A

文章编号: 1004-227X (2009) 03-0001-04

Cyanide-free copper electroplating in sulfite/thiosulfate bath // YANG Fang-zu*, YU Yuan-yuan, HUANG Ling, YAO Guang-hua, ZHOU Shao-min

Abstract: A cyanide-free copper electroplating process with sulfite/thiosulfate as reducing and complexing agents, amine compound as complexing agent and cuprous ions as main salt was studied using brass and stainless steel as substrates. The bath composition and operation conditions are $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 16.0-21.3 g/L, sulfite/thiosulfate 0.457 mol/L, amine compound 0.76 mol/L, H_3BO_3 36 g/L, glucose 0.38 mol/L, brightener (organic amine compound) 0.04 mL/L, temperature 40 °C, pH 8 (adjusted with KOH), agitation, and current density 0.5-2.0 A/dm². The effects of temperature, pH, mass concentration of copper ions and volume fraction of brightener on the deposit quality and current efficiency were discussed. The structure and surface morphology of the deposit were characterized by SEM and X-ray diffraction,

respectively. The results showed that the current efficiency can reach over 90% by appropriately controlling the conditions. The bath pH should be relatively high in operation, but relatively low during storage. The additive can improve the leveling performance of the bath, lead to the unique formation of (111) and (200) oriented faces of copper deposit, increase the deposit brightness, and make grains smaller, more compact and more uniformly distributed.

Keywords: cyanide-free copper electroplating; copper(I); sulfite; thiosulfate; technology

First-author's address: College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China

1 前言

在活泼金属或合金(如铁、锌、铝、镁及其合金)表面进行电镀加工(如电镀 Cu/Ni/Cr)时, 为了避免基体与铜离子发生置换反应, 提高镀层与基体的结合力, 通常需要进行预电镀。在氰化预镀铜溶液中, 一价铜主要以 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 的形式存在, 其稳定常数为 $10^{28.6}$ 。根据能斯特方程, 该镀液中铜的实际标准电位为 -1.09 V, 比铁 (Fe^{2+}/Fe) 和锌 (Zn^{2+}/Zn) 的标准电极电位 -0.44 V 和 -0.76 V 都负, 从而可大大抑制置换反应的发生, 保证铜镀层与基体之间的结合力。氰化镀铜层结晶细致、结合力好, 镀液的均镀性、整平性、稳定性也很好, 因此该工艺一直被广泛用于钢铁、黄铜、锌合金及铝合金的预镀。然而, 氰化物是一种剧毒化学品, 其致死量仅为 5 mg, 并且一旦吸收就无法救治。氰化镀铜液中的氰化物含量为数十克, 工作槽的溶液量少则几十升, 多则几千升。因此, 氰化预镀铜电镀的排水中含有氰根而可能对环境造成严重的威胁, 氰化物也可能对操作工人的身体健康以及社会安全造成极大隐患。

目前, 含氰化物电镀工艺与技术仍然存在, 特别是在中小企业更为普遍。其主要原因是: 没有合适的替代工艺与技术。研发无氰镀铜工艺, 倡导清洁生产,

收稿日期: 2008-11-03

基金项目: 广东省教育部产学研结合专项资金项目 (2006D90404019); 福建省科技计划重点项目 (2008H0086); 国家自然科学基金项目 (20873114)。

作者简介: 杨防祖 (1962-), 男, 副教授, 主要从事应用电化学方面的研究。

作者联系方式: (E-mail) fzyang@xmu.edu.cn.

符合科技发展趋势,也是环保的需要,具有良好的发展前景。已研究的无氰镀铜工艺^[1]主要有:焦磷酸盐镀铜^[2],柠檬酸盐镀铜,氟硼酸盐镀铜,氨水镀铜,三乙醇胺镀铜^[3],羧酸盐镀铜,葡萄糖酸盐镀铜,有机膦酸盐镀铜^[4],丙三醇镀铜^[5]等。这些无氰镀铜体系的共同特点是:镀液中的铜均以二价态存在,且还不能完全达到取代氰化镀铜工艺的水平。

本文以 $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 盐为还原剂和配位剂,胺化合物为配位剂,研究无氰镀铜技术;探索不同温度、pH、铜浓度、光亮剂浓度对镀层质量及电镀电流效率的影响;对镀层表面形貌和结构进行表征。通过实验,希望达到以下目的:(1)镀液中的铜以一价态存在,实现 Cu^+ 直接在阴极上沉积,从而避免预镀铜过程中,二价铜离子分步还原($\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$, $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$)而可能导致中间价态 Cu^+ 在镀层中夹杂;(2)双配位剂($\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和有机胺类化合物)与一价铜离子有足够的配合稳定性,从而保证镀液的稳定性,避免基体与铜离子发生置换反应;(3)采用合适的添加剂(如有机胺类化合物、硫氰化物^[3]/无机化合物),使所获得的镀层有足够的光亮度;(4)铜沉积电流效率较高,生产效率相对较快;(5)所用药品达到环保要求。

2 实验

经工艺实验,相对理想的镀液组成和工艺条件为: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 16.0~21.3 g/L, $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0.475 mol/L,胺化合物 0.76 mol/L, H_3BO_3 36 g/L,葡萄糖 0.38 mol/L,光亮剂(有机胺类化合物) 0.04 mL/L;温度 40 °C, pH 8(用 KOH 调节),搅拌,沉积电流密度 0.5~2.0 A/dm²。不锈钢阴极片处理流程:水洗—碱液除油—水洗—酸洗—水洗—去离子水洗—电镀—铜镀层剥离—测试。

以恒电流密度(1.0 A/dm²)沉积法测定电流效率。根据电流大小与沉积时间,计算出电镀消耗的电量,由沉积 Cu 的电化学当量计算出 Cu 的理论沉积量,然后与阴极片镀后增重相比较,算出电流效率。

采用 Philips 公司的 XL30 ESEM 扫描电子显微镜(SEM)观察镀层的表面形貌,加速电压 20 kV,真空度优于 10⁻⁵ mbar(即 1 mPa)。

以日本理学公司的 D/MAX-RC 多晶转靶 X 射线衍射仪(XRD)测定镀层的微观结构。采用 Cu K α 靶,波长为 0.154 06 nm,管流 30 mA,管压 40 kV,狭缝系统为 DS 1°—SS 1°—RS 0.15 mm,以石墨单色器滤波,扫描速率 6°/min。

3 结果与讨论

3.1 镀液稳定性及铁丝置换反应速度

镀液稳定性是无氰镀铜工艺能否实际应用的关键之一。镀液中的主盐可以为氯化铜、氯化亚铜、硫酸铜或氧化亚铜。硼酸作为镀液的 pH 缓冲剂。 $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 不仅可以使镀液中的二价铜还原为一价铜,而且可以与一价铜形成配合物。为了使镀液中的一价铜稳定存在,避免产生氯化亚铜沉淀,镀液中也加入了与一价和二价铜离子均可形成配合物的胺化合物。

正如邹忠利、李宁等^[1]所述:相同的沉积电流效率下,二价铜镀液中沉积等量铜所需的总电量为二价铜镀液的两倍;镀铜液中能够稳定存在的是二价铜离子,而不是一价铜离子。亚硫酸盐和硫代硫酸盐与一价铜离子的配合物不稳定常数分别为 3.1×10^{-9} 和 6.0×10^{-13} ,比氰化物的高得多,表明溶液中的一价铜离子稳定性较低,易被空气中的氧气氧化,或者在阳极上电解氧化。不含有硼酸和葡萄糖的镀液(pH 8.5)稳定时间为 2.5 d,超过这一时限,溶液/空气界面的溶液中,一价铜会被空气中的氧气氧化为二价铜,溶液逐渐呈蓝绿色;含有硼酸的镀液(pH 8.5)稳定不变色的时间延长为 5 d。含有硼酸和葡萄糖的镀液稳定性及铁丝置换反应实验结果如表 1 所示。显然,镀液的 pH 小于 6.5 时,溶液/空气界面溶液变为蓝绿色所需的时间很长,但铁丝置换反应速度快;pH 高于 6.5 时,溶液/空气界面处的溶液变为蓝绿色所需的时间缩短,但铁丝置换反应速度变慢。因此,适宜的镀液 pH 为 8 左右。实验发现,搅拌镀液或者补充 $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,溶液可从蓝绿色变回原先一价铜存在时的无色或淡黄色。

表 1 镀液稳定性及铁丝置换反应的实验结果

Table 1 Results of bath stability test and iron replacement reaction

pH	<i>t</i> (稳定)/d	铁丝浸入镀液后置换反应发生的时间
<6.0	>20	立刻发生
6.5	>20	30~40 s
7.5	15	80~100 s
8.0	13	3.0~3.5 min
8.5	5~6	>5 min

3.2 赫尔槽试验结果

赫尔槽试验中,基础液 250 mL,电流 0.5 A,通电时间 10 min,搅拌,阳极为紫铜片,阴极为黄铜片。图 1 的赫尔槽试验结果表明:无光亮剂时,试片高端出现烧焦,中低端呈半光亮;加入添加剂后,光亮区范围扩大,亮度提高;添加剂浓度为 0.04~0.08 mL/L 时,试片全光亮。

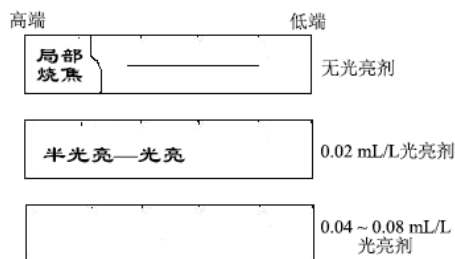


图1 光亮剂对赫尔槽试验的影响结果

Figure 1 Effect of brightener on the result of Hull cell test

其他条件下的赫尔槽试验结果为: 镀液 pH < 7.0 时, 铜阳极氧化溶解不畅(表面发暗)且镀层光亮度低; pH 为 7.5 ~ 9.5 时, 阳极溶解正常(呈亮紫铜色), 镀层光亮度提高。故适宜的 pH 在 8 左右。镀液温度低于 35 °C 时, 镀层光亮度较低, 铜阳极溶解不畅(发黑); 温度高于 55 °C 时, 镀层光亮度下降。故适宜的镀液温度为 40 °C 左右。镀液中铜离子质量浓度低于 4 g/L 或高于 12 g/L 时, 镀层光亮度较低, 阳极发黑, 故适宜的铜离子质量浓度为 6 ~ 8 g/L。搅拌对镀层外观有明显影响, 不搅拌时镀层光亮度低。根据上述试验结果, 确定适宜的条件为: 温度 40 °C, pH 8, 添加剂体积分数 0.04 ~ 0.08 mL/L, 铜离子质量浓度 6 ~ 8 g/L, 镀液搅拌。

3.3 电流效率

图 2a、b、c、d 分别为不同 pH、温度、铜离子质量浓度和添加剂体积分数对铜沉积电流效率的影响。

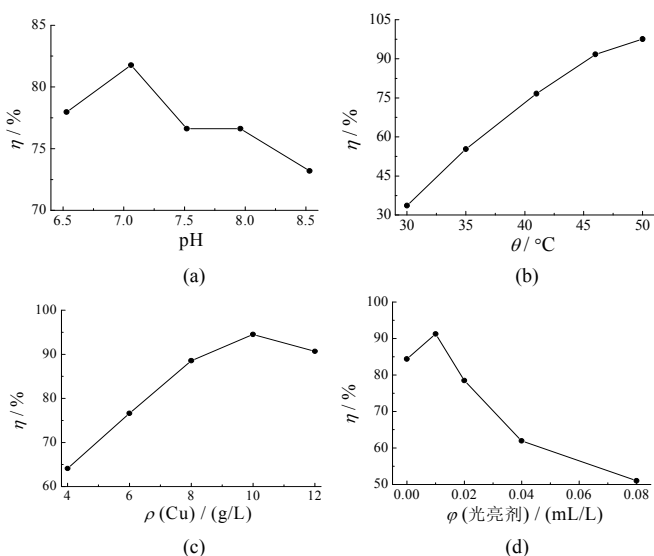


图2 工艺条件对电流效率的影响

Figure 2 Effects of process parameters on current efficiency

当 pH 从 7.0 提高至 8.5 时, 电流效率从 81.8% 逐渐降低至 73.2%, 变化幅度较小。温度对沉积电流效率有显著影响: 温度从 30 °C 提高至 50 °C, 阴极表面铜离子的传质速度显著增大, 电流效率从 33.7% 迅速提高至 97.6%。镀液中铜离子质量浓度的提高也促进了阴极表面铜离子的传质速度, 使电流效率提高; 镀液中铜

离子质量浓度从 4 g/L 提高至 10 g/L, 电流效率则从 64.1% 提高至 94.5%; 铜离子质量浓度的进一步增大, 可能使镀液的黏度提高而导致电流效率有所下降。很少量 (0.01 mL/L) 的添加剂对铜的沉积过程有促进作用, 但工艺浓度 (0.02 ~ 0.08 mL/L) 下的添加剂则对铜的沉积过程有明显的阻化作用, 电流效率从 0.01 mL/L 时的 91.2% 降低至 0.08 mL/L 时的 51.0%。

3.4 铜镀层的结构与形貌

图 3a 和 b 分别为镀液中无光亮剂和含 0.04 mL/L 光亮剂时所得铜镀层的 XRD 谱。无光亮剂时, 镀铜层呈面心立方结构, 出现 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面衍射峰, 说明此时铜镀层为多晶结构。XRD 谱中未见一价铜化合物(如氯化亚铜、氧化亚铜等)的衍射峰, 说明镀层纯度较高。镀液中加入 0.04 mL/L 光亮剂后, 铜层晶面结构改变, 仅出现 (111) 和 (200) 晶面衍射峰, 且衍射强度比无光亮剂时高得多, 分别从 $5.34 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 和 $3.63 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 提高至 $31.07 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 和 $101.01 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, 表明添加剂不仅阻碍铜的电沉积, 而且影响铜电结晶过程晶面的生长。

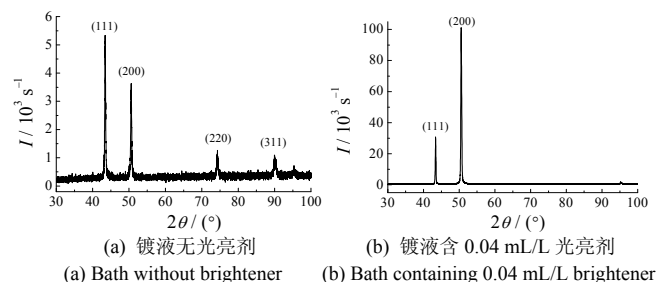


图3 铜镀层的 X 射线衍射谱

Figure 3 X-ray diffraction patterns of copper deposits

实验证明, 在本工艺中, 铜电沉积层具有极好的韧性。镀覆于不锈钢表面的铜镀层剥离后, 经 360° 反复折叠也不易断裂。在无光亮剂和含 0.04 mL/L 光亮剂的镀液中制备的铜镀层的表面形貌分别示于图 4a 和 b。结果表明, 镀层晶粒非常细小。无光亮剂时, 镀层呈现条带状, 整平性较差; 加入光亮剂后, 镀层更加光亮, 晶粒更加细小、致密和平整, 颗粒分布均匀。

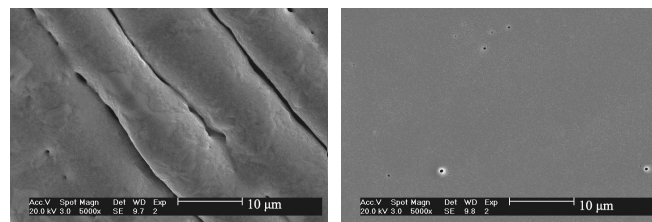


图4 铜镀层的扫描电镜照片

Figure 4 SEM images of copper deposits

(下转第 9 页)

出电镀金属层, 以保证良好的导电性。镀焦铜可以增强镀层结合力, 镀酸铜能提高镀层的亮度和整平度, 镀亮镍可以提高镀层的耐腐蚀性。电镀时电流要小, 以防镀层烧焦。镀酸铜的时间不能小于 30 min, 需保证足够的厚度以突出双色电镀的凹凸感。

2.2.5 退隔色漆

常温下用 303 稀释剂(深圳中华制漆有限公司)退隔色漆, 然后超声波清洗 2 ~ 3 min, 直至退尽为止, 但不能使镀层变色。

2.2.6 喷保护膜

静电喷涂 ZH671878 丙烯酸型烤漆(深圳中华制漆有限公司)作为保护膜, 烘烤温度 110 ~ 120 °C, 烘烤时间 30 ~ 60 min, 要求膜层连续、无粒子。

2.3 注意事项

生产时各工序间需及时交接, 停留时间不能过长; 每道工序之间的清洗必须洁净; 各工序交接时须避免碰、划伤; 要严格把关, 不合格品及时挑出, 不得流入下道工序。

3 工艺特点

此工艺除了有常规双色电镀的特点外, 还有以下几点与常规双色电镀不同之处:

(1) 常规的双色电镀花纹图案为凹进, 此工艺双色电镀花纹图案为凸出, 适用于商标电镀, 镀层附着好, 美观, 档次高。

(2) 可做任意的双色、多色电镀组合。常规的双色存在局限性, 比如在枪色、镀铬等镀种上再电镀比

(上接第 3 页)

4 结论

(1) 在本实验的镀液组成和沉积条件下, 电流效率通常在 75%左右, 控制合适的条件可使电流效率超过 90%。

(2) 铁丝浸入镀液中 1 ~ 2 min 内不发生置换反应; 但随着镀液 pH 的升高, 铁丝上发生置换反应的时间变长, 但镀液变色时间变短。因此, 使用本工艺电镀时, 应采用较高的镀液 pH, 镀液放置时则宜控制在较低的 pH。

(3) 添加剂能提高铜镀层的光亮度、致密度和镀液的整平性能。

(4) 铜镀层呈面心立方结构。镀液中未加光亮剂时, 铜镀层出现(111)、(200)、(220)和(311)衍射晶面; 加入光亮剂后, 仅出现(111)和(200)衍射晶面。

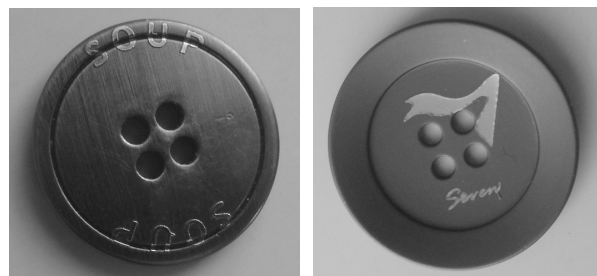
较困难, 与滚镀镀种的组合也较困难, 存在附着力不好、镀不上等疵病。此工艺不但可在枪色、镀铬上镀双色, 在任何镀种上均可, 而且还可与滚镀红古、青古、浅克叻等镀种组合, 适用性广。

(3) 可做特殊产品的侧面、圆弧面双色。一般的双色电镀多为正面、平面, 而此工艺可在纽扣等产品的侧、圆弧面上做出特殊的双色效果。

4 结语

此双色电镀法可在金属基体上获得任何镀种的双色及多色镀, 且镀层附着力良好。实际生产中已做了黑镍拉丝/真金双色、红古铜/真金双色、缎面黑镍/亮镍双色、缎面镍/真金双色、真金/亮镍双色等镀种组合, 纽扣生产总量达 20 多万, 全过程成品率在 95%以上。

图 1 为部分产品照片。



(a) 黑镍拉丝/亮镍双色 (b) 缎面黑镍/真金
(a) Black brushed Ni/bright Ni (b) Black satin Ni/gold

图 1 双色电镀产品照片
Figure 1 Photos of two-color plated products



[编辑: 吴定彦]

(5) 本工艺实现工业化应用要解决的最大问题是: 避免或延长溶液/空气界面溶液中的一价铜被空气中的氧气氧化为二价铜, 提高一价铜配离子存在的稳定性。

参考文献:

- [1] 邹忠利, 李宁, 王殿龙, 等. 钢铁基体无氰碱性镀铜的研究进展[J]. 电镀与环保, 2008, 28 (2): 9-13.
- [2] 蔡爱清, 王建华, 曹相锋. 碱性无氰镀铜工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2007, 29 (3): 45-47.
- [3] THARAMANI C N, MARUTHI B N, MAYANNA S M. Development of a non-cyanide alkaline bath for industrial copper plating [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2002, 80 (2): 37-39.
- [4] 邵晨, 冯辉, 卫应亮, 等. 磷酸镀铜新工艺的研究[J]. 内蒙古石油化工, 2007, 33 (2): 20-23.
- [5] DE ALMEIDA M R H, CARLOS I A, BARBOSA L L, et al. Voltammetric and morphological characterization of copper electro-deposition from non-cyanide electrolyte [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32 (7): 763-773.

[编辑: 温靖邦]